

PRODUCTION PROCESS OF COLLECTOR FOR ELECTRODE

Patent Number: JP59134563
Publication date: 1984-08-02
Inventor(s): TAKAHASHI KATSUHIRO; others: 02
Applicant(s): MATSUSHITA DENKI SANGYO KK
Requested Patent: ☐ JP59134563
Application Number: JP19830009507 19830124
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/80; H01M4/82
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the captioned collector which is excellent in ruggedness, for adhering to active material by thermal-spraying metal, alloy, or compound thereof upon a sheet-like substrate.

CONSTITUTION: A polypropylene sheet is used as a sheet-like substrate 1. With regard to the quality, the material for use herein may be the other one such as polyvinyl chloride, polyester or the like, and also paper (pulp) may be used. Next, a plasma spraying process is used as thermal spraying. Powder made of 0.05wt% of calcium, 0.5wt% of tin, and the rest of lead alloy powder ranging 1-10µm in size whose almost principal ingredient is lead is used as said spraying particles. Resin sheet 1 provided with the obtained sprayed layer 2 is processed into a collector shape 3 for electrode. Heating is not always necessary for punch processing, but it is desired for expand processing.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—134563

⑮ Int. Cl.³
H 01 M 4/80
4/82

識別記号

庁内整理番号
6846—5H
6846—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)8月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 電極用集電体の製造法

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑯ 特 願 昭58—9507

⑰ 発 明 者 福田貞夫

⑱ 出 願 昭58(1983)1月24日

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 高橋勝弘

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉑ 発 明 者 小川博通

㉒ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1、発明の名称

電極用集電体の製造法

2、特許請求の範囲

(1) 化学的に安定で軽量の基板の片面または両面に金属合金またはそれらの化合物を熱溶射したのち、機械加工により多孔性にすることを特徴とする電極用集電体の製造法。

(2) 熱溶射法が、プラズマ溶射法である特許請求の範囲第1項記載の電極用集電体の製造法。

(3) 基板が耐電解液性でかつ耐酸化性の合成樹脂シートである特許請求の範囲第1項または第2項記載の電極用集電体の製造法。

(4) 基板が耐電解液性でかつ耐酸化性の不織布または低発泡樹脂シートである特許請求の範囲第1項または第2項記載の電極用集電体の製造法。

(5) 基板が熱可塑性であり、かつ機械加工が基板の軟化温度以上で行われる特許請求の範囲第1項記載の電極用集電体の製造法。

(6) 溶射工程後の任意の段階で溶射層の一部を選

元する工程を含む特許請求の範囲第1項に記載の電極用集電体電極の製造法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、一次電池、二次電池、燃料電池、電解用電極やセンサーなど電気化学的デバイスに広く活用できる電極の集電体の改良に関するものである。

従来例の構成とその問題点

電池など電気化学的デバイスでは、電極に集電と多孔体形状の保持を兼ねて金属や合金の網、穿孔板、エキスパンドメタル、鋳造格子などが用いられるのが普通である。とくに最近、いずれのデバイスも軽量化が要求される傾向にあり、上記集電と補強の役割分担が見直されて、集電能力が過剰となる部分をプラスチックに代替した複合集電体が考案された。しかし、実際に樹脂と金属とを複合した集電体を製造してみると、金属と樹脂の接合には限界があって、たとえばインサート成形しても長期の使用では分離し、金属が樹脂から

遊離して断線などの問題を生じることが認められた。

発明の目的

本発明は、上記の問題を解決し、長期に亘り金属と樹脂部を密着させて、互いの長所を相互に生かした軽量の集電体を得ることを目的とする。本発明はまた、集電部を担当する金属部分を多孔質に形成して活物質との接合に適した凹凸性に優れた構造を可能とし、さらには最終的に樹脂部を使用せず構造保持機能もこの金属部に分担させる場合にも有効な集電体を得ることを目的とする。

発明の構成

上記目的を達成する本発明の方法は、シート状の基体の片面または両面に金属、合金またはこれらの化合物を熱溶射する工程と、上記溶射層を形成した基体を多孔状に機械加工する工程を有することを特徴とする。

この熱溶射法を採用する利点は、金属層をまず元のシート上に溶融状態で高速で衝突させるために、樹脂や繊維のシート中に十分埋まり、その後

任意の形状が得られる。また、さらに軽量化のためには、織布や低発泡樹脂を使用すると良い。

ついで機械加工を行う場合には、最も本発明の効果が広範囲に利用できるのは打抜き加工による網状化である。この場合にはシートとの併合部がサーモブレーのようにやや弱くても適用できる。これに対して、エキスパンド加工を希望するならば、プラズマ溶射のような溶射温度の高いものを選ぶのが良い。

このようにして得られた溶射部は、凹凸もはげしく、調節次第では数 μm までも層を積み上げることができる。

一方、溶射材料が酸化物その他ハロゲン化合物や硝酸化物などの塩の形であり溶射雰囲気は空気中であると、溶射層は酸化物の形で保たれている場合がある。その場合は、加工前、加工後いずれの時点でも良いが、極板端子部に導通するように、一部還元しておくが良い。還元の方法は化学的な還元でも良いが、常温では導体を溶射層の一部に圧接して電解還元するのが最も簡単である。

に溶射で積み上げる金属部をしっかりと基体と結合できることである。このため、その後の如何なる加工を加えても剥離する危険は少ない。

熱溶射には溶融メタルを炎と共に噴射するサーモブレー方式も適用できるが、プラズマ溶射法は、15000℃にも達する高温が得られ、材料の多用性があること、約数百 m/sec までの範囲で火炎に関係なく粒子の速度が調節できること、還元雰囲気を採用できることなどの利点がある。

シート状基体は、最終の加工で除去する場合に除去しやすい材料を使用すれば良い。しかし先に述べた補強のための構造材とするためには、耐電解液性の繊維や布、プラスチック（合成樹脂）が使用できる。なかでもポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、それらの誘導体など熱可塑性材料を用いると、つぎの加工の時点において適度な温度（用いる樹脂の軟化点以上）を選ぶことにより、加工の自由度を大幅に向上することができる。さらには、所望の形に高温で整えたまま、冷却すれば、無理なく

実施例の説明

以下、本発明の実施例を説明する。なお、使用する系の液性によって当然使用する材料は選択しなければならぬが、本発明の特徴は一例を以て説明できるので、ここでは鉛蓄電池用電極の集電体について示すことにする。

まず、シート状基材として厚さ1mm、幅120mmの長尺のポリプロピレンシートを用いた。材質はポリ塩化ビニル、ポリエステルなどの他の材質も可能であり、また紙（パルプ）を用いても良い。

つぎに熱溶射には先に述べた理由でプラズマ溶射法を用いた。溶射粒にはカルシウムを0.05重量%、スズを0.5重量%、残部をほとんどが鉛で占める鉛合金の1~10 μm に分布する粉末を用いた。

この溶射粒には任意の素材や組成が選択でき、また溶射層を異種の合金で重ねられる点もプラズマ溶射法を用いる利点である。もちろん純鉛のような純金属を溶射粒に選ぶこともできるし、また酸化鉛やハロゲン化鉛のような金属の化合物を用

いと、酸化雰囲気では表面に酸化物の多い金属粒として溶射層を形成する。

ここではプラズマ層を $100 \sim 200 \text{ m/sec}$ の速度で溶射し、約 0.5 mm の厚さの溶射層を得た。溶射層はここではかなりの導電性を示したが、酸化物が多い条件下で導電性がない場合には、鉛板等を圧接し希硫酸中で陰分極すれば導体化できる。

得られた溶射層を備える樹脂シートを第1図に示す。1はシート状基材、2は溶射層で細かい粒子の積み重なった粗な表面を有している。

このシート全体をつぎに電極用集電体の形状に加工する。第2図は金型で打ち抜かれた格子3を示す。ここではポリプロピレンの軟化領域である $130 \sim 150^\circ \text{C}$ にシートを保ち、抜き作業を行った。打ち抜き加工では必ずしも加熱は必要ではないが、エキスパンド加工の場合には加熱するのが望ましい。なぜならば、加工の際にシート材と溶射層の間に剝離が生じることがあるからである。加工後は所定の型に保持し、一旦 $130 \sim 150^\circ \text{C}$ に昇温してから冷却すると型くずれのない

集電体を得られる。

最後に上記で得られた集電体を用い、これに鉛粉と希硫酸を主体とするペーストを塗着し、乾燥して $140 \times 115 \text{ mm}$ の面積を持つ電極をつくった。これを正負極に用いた電池をA、正極のみに適用し他を従来法による鑄造格子を用いた電池をB、その逆の場合をCとして各々公称 30 Ah の電池を構成した。なお比較例として従来の鑄造格子を両極に用いた電池をDとする。

ここで格子合金の重量は、正極用で本発明のものが従来法の $\frac{1}{2}$ 、負極では従来法の約 $\frac{1}{4}$ に軽量化されている。

第3図は上記の構成による電池を各種放電率で放電した場合の放電容量の例を示す。ここに示されたように、低率放電の領域では比較例Dに比べて正負極共に鉛量を減量した電池Aでも遜色はない。さらに高率になると若干容量が低下するが、これは負極のみに本発明を適用した電池Cと電池Dとは大差がなく、正極側にのみ本発明を適用した電池BがAと同様の挙動を示すことから、主に

正極の鉛量が格子の導電性に対する寄与率が大であることを示しているものであり、また見方を変えれば、負極側ではまだ減量の余地があることを示している。

実際の製造にあたっては、鑄造で 0.5 mm の厚さの格子を得ることは工業的には不利であるが、本発明によれば、上記のようにたやすく軽量化をはかることができる。

また、本発明によって得られる凹凸のはげしい表面を有する構造の集電体では、活物質多孔体との結着力に優れ、ペーストを塗着乾燥した後の落下テストでも、格子上に多くの付着物を得ており、寿命にも良いことがわかった。

発明の効果

以上のように本発明によれば、軽量で特性の優れた電極を与える集電体を得ることができる。

4、図面の簡単な説明

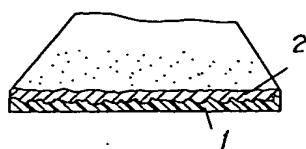
第1図は本発明の実施例における溶射層を備えたシート状基材の一部を断面にした斜視図、第2図は上記基材を打抜き加工して得られた格子状集

電体の斜視図、第3図は各種集電体を用いた鉛電池の各種放電率における放電容量の比較を示す。

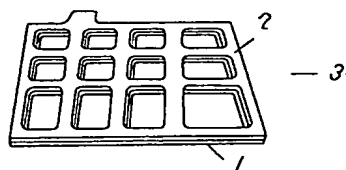
1……シート状基材、2……溶射層、3……打抜き格子状集電体。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



第 3 図

